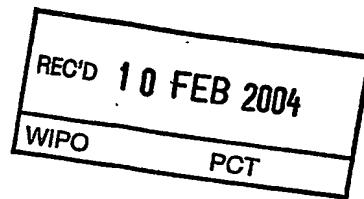


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 28 186.6

Anmeldetag: 24. Juni 2002

Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH, Darmstadt/DE

Bezeichnung: UV-stabilisierte Partikel

IPC: C 09 D, C 08 J, C 08 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 01. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Welle

Welle

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung**

64271 Darmstadt

UV-stabilisierte Partikel

UV-stabilisierte Partikel

Die vorliegende Erfindung betrifft UV-stabilisierte Partikel, die sich dadurch auszeichnen, dass sie Licht der Wellenlängen von 290 bis 500 nm 5 reflektieren bzw. absorbieren.

Lacke werden in der Regel mit einem UV-Filter versehen, der dem Lack als Pulver oder Flüssigkeit zugegeben wird. Bei Kunststoffen oder Pulverlacken erfolgt der Schutz durch Zugabe dieser Filter in den zu 10 extrudierenden Ansatz. Häufig empfiehlt es sich den Lacken bzw.

Pulverlacken zusätzlich ein tertiäres Amin, wie z.B. 2,2,6,6 Tetramethyl-piperidin, zuzusetzen. Der UV-Schutz von Lacken, Pulverlacken oder Kunststoffen ist häufig auch deshalb notwendig, da die darin enthaltenden Pigmente bzw. Partikel über eine unzureichende UV-Stabilität verfügen.

15 Beispielsweise tritt bei der Bestrahlung von BiOCl-Pigmenten mit Licht, insbesondere UV-Licht, eine Vergrauung ein. Daher werden in der Regel BiOCl-Pigmente in einer Lösung oder als Präparation mit einem UV-Absorber angeboten. Derartige Lösungen bzw. Präparationen besitzen aber den Nachteil, dass der UV-Absorber bezogen auf das Pigment in 20 relativ großen Konzentrationen eingesetzt werden muss, was zu diversen Störungen in den Anwendungsmedien führt.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher UV-stabilisierte Partikel zur Verfügung zu stellen, die sich leicht und ohne Probleme in die Anwendungsmedien einarbeiten lassen und gleichzeitig auf einfache Art und Weise hergestellt werden können.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass man die Lichtbeständigkeit von Partikeln, wie z.B. BiOCl, stark erhöhen kann, wenn man 30 die Oberfläche dieser Partikel direkt mit einem UV-Stabilisator belegt. Der UV-Absorber sollte dabei das Licht der Wellenlängen von 250 bis 500 nm reflektieren oder absorbieren. Durch die Aufbringung und Immobilisierung von UV-Stabilisatoren auf die Partikeloberfläche wird eine deutlich höhere Effizienz des UV-Schutzes erreicht im Vergleich zu einem Gemisch 35 bestehend aus Partikel und UV-Stabilisator. Der unmittelbare UV-Schutzmittel/Partikeloberflächenkontakt führt gleichzeitig zu einer deutlich

kleineren Konzentration des UV-Schutzmittels im Vergleich mit einem direkten Einsatz in Lacken, Pulverlacken und Kunststoffen. Weiterhin wird die Diffusion des UV-Schutzmittels im Anwendungsmedium unterbunden, die ursächlich ist für diverse Störungen in Lacken, Pulverlacken und Kunststoffen. Die UV-resistenten Partikel können gegenüber dem Stand der Technik in reiner pulvriger Form in den Anwendungsmedien eingesetzt werden und nicht als Lösung oder als Präparation.

Gegenstand der Erfindung sind somit UV-stabilisierte Partikel, die sich dadurch auszeichnen, dass sie Licht der Wellenlängen von 290 bis 500 nm reflektieren bzw. absorbieren.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Herstellung der erfindungsgemäßen Partikel sowie deren Verwendung u.a. in Lacken, Wasserlacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen und in kosmetischen Formulierungen. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Partikel auch zur Herstellung von Pigmentpräparationen sowie zur Herstellung von Trockenpräparaten geeignet.

Alle dem Fachmann bekannten gegenüber UV-Licht empfindlichen organischen oder anorganischen Partikel können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren stabilisiert werden. Die Partikel können sphärisch, nadelförmig oder plättchenförmig sein. Die Größe der Partikel ist an sich nicht kritisch und kann auf den jeweiligen Anwendungszweck abgestimmt werden. In der Regel haben die sphärischen Teilchen einen Durchmesser von 0,02 - 100 µm, besonders von 0,03 - 20 µm und insbesondere von 0,05 - 1 µm. Die nadelförmigen Partikel sind 0,05 - 10 µm lang, vorzugsweise besitzen sie Längen von 0,05 - 5 µm, insbesondere von 0,05 – 1 µm. Bei den besonders bevorzugten Substraten handelt es sich um plättchenförmige Substrate. Geeignete plättchenförmige Substrate haben eine Dicke zwischen 0,02 und 5 µm, insbesondere zwischen 0,1 und 4,5 µm. Die Ausdehnung in den beiden anderen Bereichen beträgt üblicherweise zwischen 1 und 500 µm, vorzugsweise zwischen 2 und 200 µm, und insbesondere zwischen 5 und 60 µm.

Als Partikel eignen sich anorganische und organische Pigmente sowie Gemische davon.

5 Geeignete anorganische Partikel sind beispielsweise unbeschichtete oder mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichtete SiO_2 -Kugeln, Füllstoffe, Fluoreszenzpigmente, Weißpigmente, wie z.B. Titandioxid, Zinkweiß, Farbenzinkoxid, Bleiweiß, Zinksulfid, Lithopone, Schwarzpigmente wie z.B. Eisen-Mangan-Schwarz, Spinellschwarz, Eisenoxidschwarz, Buntpigmente, wie z.B. Chromoxid, Chromoxidhydratgrün, Chromgrün, 10 Cobaltgrün, Ultramaringrün, Kobaltblau, Ultramarinblau, Eisenblau, Manganblau, Ultramarinviolett, Kobalt- und Manganviolett, Eisenoxidrot, Cadmiumsulfoselenid, Molybdatrot, Ultramarinrot, Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen, Chromorange, Eisenoxidgelb, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Cadmiumzinksulfid, Chromgelb, Zinkgelb, 15 Erdalkalichromate, Neapelgelb, Bismutvanadat, Magnetpigmente, wie z.B. CrO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Co-modifizierte Eisenoxide, Ba-Ferrite und Reineisenpigmente, Graphitplättchen, Effektpigmente, holographische Pigmente und BiOCl .

20 Als Effektpigmente werden vorzugsweise handelsübliche Metalleffekt-pigmente, wie z.B. ChromaFlair-Pigmente von der Fa. Flex, beschichtete oder unbeschichtete Aluminiumplättchen, Goldbronzepigmente, z.B. von der Fa. Eckart, beschichtete Eisenoxidplättchen, wie z.B. Paliochrom®-Pigmente von der BASF, Sicopearl-Pigmente von der BASF sowie 25 goniochromatische Pigmente von der BASF, wie sie z.B. in der EP 0 753 545 A2 beschrieben werden, sowie Perlglanzpigmente und Interferenzpigmente – mit Metalloxiden beschichtete Glimmerschuppenpigmente – erhältlich z.B. von der Fa. Merck, Darmstadt unter dem Handelsnamen Iridin® verwendet. Letztere sind z.B. bekannt aus den deutschen 30 Patenten und Patentanmeldungen 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 545, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602, 32 35 017, DE 38 42 330, DE 41 37 764, EP 0 608 388, DE 196 14 637, DE 196 18 569 bekannt. Vorzugsweise werden Perlglanzpigmente verwendet. Insbesondere 35 werden mit TiO_2 und/oder Fe_2O_3 beschichtete Glimmerpigmente, SiO_2 -

Plättchen, Al_2O_3 -Plättchen, Glasplättchen, Keramikplättchen oder synthetische trägerfreie Plättchen eingesetzt.

5 Besonders bevorzugte anorganische Pigmente sind BiOCl -Plättchen, TiO_2 -Partikel, Fluoreszenzpigmente, holographische Pigmente, leitfähige und magnetische Pigmente, Metalleffektpigmente z.B. auf Basis von Aluminiumplättchen sowie Effektpigmente, wie z.B. Perlglanzpigmente, Interferenzpigmente, goniochromatische Pigmente, Mehrschichtpigmente, auf Basis plättchenförmiger Substrate wie z.B. natürliche oder synthetische Glimmer-, Al_2O_3 -, TiO_2 -, SiO_2 -, Fe_2O_3 -, Glas- oder Graphitplättchen.

10 Bevorzugte Effektpigmente sind mit TiO_2 (Rutil oder Anatas) beschichtete Substrate, wie z. B. mit TiO_2 beschichteter natürlicher oder synthetischer Glimmer, mit TiO_2 beschichtete SiO_2 -, Al_2O_3 -, Graphit-, Glas-, Fe_2O_3 - oder Metallplättchen, insbesondere Aluminiumplättchen. Weiterhin bevorzugt

15 sind Mehrschichtpigmente mit zwei, drei oder mehr Schichten, die ein oder mehrere TiO_2 -Schichten enthalten sowie sphärische SiO_2 -Partikel, die mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichtet sein können.

20 Geeignete organische Pigmente aus der Color Index Liste sind z.B. Monoazopigmente C.I. Pigmente Brown 25, C.I. Pigment Orange 5, 13, 36, 67, C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48 : 1, 48 : 2, 48 : 3, 48 : 4, 49, 49 : 1, 52 : 1, 52 : 2, 53, 53 : 1, 53 : 3, 57 : 1, 251, 112, 146, 170, 184, 210, und 245, C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 65, 97, 151 und 183; Diazopigmente C.I. Pigment Orange 16, 34 und 44, C.I. Pigment Red 144, 166, 214 und 242, C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 und 188; Anthanthronpigmente C.I. Pigmente Red 168, Anthrachinonpigmente C.I. Pigment Yellow 147 und 177, C.I. Pigment Violet 31; Anthrapyrimidinpigmente C.I. Pigment Red 122, 202 und 206, C.I. Pigment Violet 19; Chinophthalonpigmente C.I.

25 30 Pigment Yellow 138; Dioxazinpigmente C.I. Pigment Yellow 138; Dioxazinpigmente C.I. Pigmente Violet 23 und 37; Flavanthronpigmente C.I. Pigment Blue 60 und 64; Isoindolinpigmente C.I. Pigment Orange 69, C.I. Pigment Red 260, C.I. Pigment Yellow 139 und 185; Isoindolinonpigmente C.I. Pigment Orange 61, C.I. Pigment Red 257 und 260, C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173 und 185; Isoviolanthronpigmente C.I. Pigment Violet 31, Metallkomplex-pigmente C.I. Pigment Yellow 117

und 153, C.I. Pigment Green 8; Perinonpigmente C.I. Pigment Orange 43, C.I. Pigment Red 194; Perylenpigmente C.I. Pigment Black 31 und 32, C.I. Pigment Red 123, 149, 178 17j9, 190 und 224, C.I. Pigment Violet 29; Phthalocyanin-pigmente C.I. Pigment Blue 15, 15 : 1, 15 : 2, 15 : 3, 15 : 4, 15 : 6 und 16, C.I. Pigment Green 7 und 36; Pyranthronepigmente C.I. Pigment Orange 51, C.I. Pigment Red 216; Thioindigopigmente C.I. Pigment Red 88 und 181, C.I. Pigment Violet 38; Triarylcarbonumpigmente C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62, C.I. Pigment Green 1, C.I. Pigment Red 81, 81 : 1 und 169, C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27; Anilinschwarz (C.I. Pigment Black 1); Aldazingelb (C.I. Pigment Yellow 101) sowie C.I. Pigment Brown 22 und Liquid Crystal Polymers (LCP-Pigmente)

15 Besonders bevorzugte organische Pigmente sind Azopigmente, Liquid Crystal Polymers und Fluoreszenzpigmente.

Es können auch Gemische verschiedener Partikel/Pigmente nach dem erfindungsgemäßen Verfahren stabilisiert werden.

20 Die UV-Resistenz der oben genannten Partikel wird deutlich erhöht, indem UV-Schutzmittel bzw. UV-Stabilisatoren auf die Partikeloberfläche aufgebracht werden. Die Fixierung der UV-Schutzmittel/-Stabilisatoren auf der Partikeloberfläche wird vorzugsweise dadurch erzielt, dass das Schutzmittel in Kombination mit einem Polymer bzw. Polymergemisch auf die Oberfläche aufgebracht wird.

25 Der Anteil an UV-Schutzmittel/-Stabilisator auf der Partikeloberfläche ist abhängig von dem zu schützenden Partikel. Vorzugsweise enthalten die Partikel 0,001 bis 1000 Gew. %, besonders bevorzugt 0,01 bis 500 Gew.% und insbesondere 0,1 bis 100 Gew. %, bezogen auf die Partikel.

30 Beispielsweise enthalten die erfindungsgemäßen BiOCl-Plättchen 5 bis 70 Gew. %, insbesondere 10 bis 50 Gew. % an UV-Stabilisator auf der Oberfläche.

Geeignete UV-Stabilisatoren sind dem Fachmann bekannt und im Handel erhältlich, wie z.B. UV-Absorber, UV-Reflektoren, UV-Streumittel, Antioxidantien, Farbstoffe, Rußpartikel, Radikalfänger, Mikrotitan.

5 Geeignete UV-Absorber sind beispielsweise Benzotriazole, Triazine, Oxanilide, Benzophenone, arylierte Cyanoacrylate, insbesondere Hydroxy-Benzotriazole wie 2-(3',5'-Bis-(1,1-dimethylbenzyl)-2'-hydroxy-phenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(tert.-octyl)-phenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-3'-(2-butyl)-5'-(tert.-butyl)-phenyl)-benzotriazol, Bis-(3-2H-benztriazolyl)-2-hydroxy-5-tert.-octyl)methan, 2-(4-Hexaoxy-2-hydroxy-phenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, sowie das Benzophenon 2,4-Dihydroxy-benzophenon.

10 15 Geeignete UV-Absorber sind weiterhin Ruß und UV-Streumittel, wie beispielsweise Cyanaralsäure-Derivate.

20 Als UV-Schutzmittel können ebenfalls Radikalfänger eingesetzt werden. Geeignete Radikalfänger sind z.B. organische und anorganische Nitroverbindungen, Phenole, wie z. B. Hydrochinone, kondensierte aromatische Verbindungen, Hindered Amines (HALS).

25 Bei den UV-reflektierenden Schutzmitteln sind insbesondere geeignet Metalle, Nanopartikel z.B. aus Titandioxid oder Eisenoxid, Titandioxid, Bariumsulfat. Unter Nanopartikel werden hier organische, anorganische, metallische Teilchen mit einer Größe von < 300 nm, vorzugsweise < 150 nm, verstanden.

30 Weiterhin können auch Gemische von unterschiedlichen UV-Schutzmitteln eingesetzt werden, wobei dem Mischungsverhältnis keine Grenzen gesetzt sind. Insbesondere Gemische bestehend aus Radikalfängern und Rußpartikeln sind bevorzugt.

35 Besonders bevorzugte UV-Stabilisatoren sind 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxyphenylbenzotriazole, 2-Hydroxyphenyltriazine, Oxalanilide Triazole, Triazine, Titandioxid-Nanopartikel, Eisenoxid-Nanopartikel, Ruß, Hindered Amines (HALS) sowie Gemische der genannten UV-Stabilisatoren.

Es kann auch ein UV-Schutzmittel einpolymerisiert werden um so die Resorption durch die Haut zu verhindern, was insbesondere bei kosmetischen Produkten wünschenswert ist.

5 Die erfindungsgemäßen Partikel lassen sich leicht herstellen. Die Fixierung des UV-Schutzmittels auf der zu schützenden Partikelloberfläche erfolgt durch eine vorgelagerte oder durch eine simultane Ausfällung eines geeigneten Polymers bzw. wenn das Schutzmittel selbst ein Polymer ist durch alleinige Ausfällung von diesem.

10 Ein besonders bevorzugtes Verfahren ist die Fixierung der UV-Schutzmittel auf der Partikelloberfläche mit LCST- und/oder UCST-Polymeren.

15 LCST-Polymeren bzw. UCST-Polymeren sind Polymere, die bei niedrigen bzw. höheren Temperaturen in einem Lösemittel löslich sind und bei Erhöhung bzw. Erniedrigung der Temperatur und Erreichen der sogenannten LCST bzw. UCST (lower bzw. upper critical solution temperature) aus der Lösung als gesonderte Phase abgeschieden werden. Derartige 20 Polymere werden z.B. in der Literatur in "Polymere", H.-G. Elias, Hüthig und Wepf-Verlag, Zug, 1996 auf den Seiten 183 ff. beschrieben.

25 Geeignete LCST-Polymeren für die vorliegende Erfindung sind beispielsweise solche, wie sie in der WO 01/60926 A1 beschrieben werden.

30 Besonders geeignete LCST-Polymeren sind Polyethylenoxid (PEO)-Derivate, Polypropylenoxid (PPO)-Derivate, insbesondere Acrylat-modifizierte PEO-PPO-PEO-Dreiblock-Copolymere, Polymethylvinylether, Poly-N-vinylcaprolactam, Ethylhydroxyethylcellulose, Poly-N-isopropylacrylamid sowie olefinische Siloxanpolymere.

Geeignete UCST-Polymeren sind insbesondere Polystyrol, Polystyrol-Copolymere und Polyethylenoxid-Copolymere.

Der Polymeranteil bezogen auf das Endprodukt beträgt 0,1 - 80 Gew.%, vorzugsweise 1 - 30 Gew.%, insbesondere 1 - 20 Gew.%.

5 Die UV-Schutzmittel oder ihre Mischungen werden entweder direkt auf die zu schützende Oberfläche aufgebracht und mit LCST und/oder UCST-Polymeren immobilisiert oder in einem Schritt als Gemisch mit LCST- und/oder UCST-Polymeren auf die Oberfläche aufgebracht und immobilisiert.

10 Vorzugsweise wird das UV-Schutzmittel mit einem immobilisierbaren Polymeren bzw. Polymerengemisch, vorzugsweise einem LCST- und/oder UCST-Polymeren, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Lösemittels gemischt. Die LCST-Polymer/Schutzmittelmischung wird bei der Temperatur unterhalb der LCST gelöst, während die UCST-Polymer/Schutzmittel-lösung oberhalb der UCST gelöst wird. In der Regel beträgt die LCST-Temperatur 0,5 – 90 °C, vorzugsweise 35 – 80 °C, während die UCST-Temperatur bei 5 – 90 °C, insbesondere bei 35 – 60 °C liegt. Danach erfolgt die Zugabe der zu stabilisierenden Partikel. Anschließend wird die Temperatur erhöht, in der Regel um ca. 5 °C über die LCST bzw.

15 unterhalb der UCST, wobei das Polymer mit dem UV-Schutzmittel ausfällt und sich auf der Partikeloberfläche absetzt. Zuletzt findet die Immobilisierung in Form einer Vernetzung des Polymers auf der Partikeloberfläche statt, wobei das Polymer irreversibel auf der Partikeloberfläche fixiert wird. Die Immobilisierung kann radikalisch, kationisch, anionisch oder durch eine Kondensationsreaktion stattfinden. Vorzugsweise werden die LCST- bzw. UCST-Polymeren radikalisch oder durch eine Kondensationsreaktion vernetzt.

20

25

30 Für eine radikalische Vernetzung (Immobilisierung) der abgeschiedenen Schicht in Wasser wird vorzugsweise Kaliumperoxodisulfat oder Ammoniumperoxodisulfat in Konzentrationsbereichen von 1 – 100 Gew.% bezogen auf das zur Belegung verwendete olefinische LCST- bzw. UCST-Polymer eingesetzt. Die Vernetzung erfolgt in Abhängigkeit von der LCST- bzw. UCST-Temperatur des Polymeren bei 0 – 35 °C unter Verwendung eines Katalysators, wie z. B. eines Fe(II)-Salzes, oder bei 40 – 100 °C durch direkten thermischen Zerfall des radikalischen Initiators.

35

Die Partikel werden der Lösung des LCST- bzw. UCST-Polymeren vorzugsweise als Dispersion zugemischt, wobei bevorzugt dasselbe Lösemittel wie das der Polymerlösung zum Einsatz kommt und die Temperatur der Dispersion unter die LCST bzw. UCST abgesenkt wird. Es kann jedoch auch eine direkte Dispergierung der Partikel in der LCST- bzw. UCST-Lösung erfolgen.

Sofern bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Lösemittel benötigt wird, richtet sich die Wahl des Lösemittels nach der Löslichkeit des verwendeten Polymers. Vorzugsweise ist das Lösemittel Wasser oder ein mit Wasser mischbares organisches Lösemittel. Zu den mit Wasser mischbaren Lösemitteln zählen auch solche Lösemittel, die Mischungslücken mit Wasser aufweisen. In diesen Fällen werden die Mengenverhältnisse so gewählt, dass Mischbarkeit vorliegt. Beispiele für geeignete Lösemittel sind Mono- und Polyalkohole wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Glykol, Glyzerin, Propylenglykol, Polyethylenglykol, Polybutylenglykol sowie die Mono- und Diether mit Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol der Polyalkylen glykole; Ether wie z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, 1,2-Propandiol-propylether, 1,2-Butan-1-methylether, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonomethylether; Ester wie z.B. Essigsäuremethylester, Monoester von Ethylenglykol oder Propylenglykolen mit Essigsäure, Butyrolacton; Ketone wie Aceton oder Methylethylketon; Amide wie Formamid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon und Hexamethylphosphorsäure-triamid; Sulfoxide und Sulfone wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan; Alkancarbonsäure wie Ameisensäure oder Essigsäure.

Geeignete Lösemittel sind insbesondere Wasser, ferner organische Lösemittel, wie z.B. Alkohole und Glykole.

Besonders bevorzugt werden die LCST- und/oder UCST-Polymerbeschichtungen als vollständige Umhüllung der Partikel vorgenommen.

Durch die erfindungsgemäße Nachbehandlung wird die chemische Stabilität der Partikel weiter erhöht und gleichzeitig die Handhabung der Partikel, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Anwendungs-

medien, erleichtert. Die erfindungsgemäßen Partikel besitzen eine erhöhte Stabilität gegenüber Flokkulation in Wasserlacken bzw. gegenüber der Ausbildung von Strukturen im Fall von organischen Lacksystemen.

- 5 Die UV-stabilisierten Partikel zeigen weiterhin eine sehr gute Wetterbeständigkeit, ein sehr gutes Dispergierverhalten und sind aufgrund ihrer Stabilität sehr gut für die verschiedensten Anwendungssysteme geeignet, insbesondere für wäßrige und organische Lacke.
- 10 Die UV-stabilisierten Partikel sind mit einer Vielzahl von Farbsystemen kompatibel vorzugsweise aus dem Bereich der Lacke, Wasserlacke, Pulverlacke, Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffe sowie der kosmetischen Formulierungen. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Partikel auch für die Lasermarkierung von Papieren und
- 15 Kunststoffen, als Lichtschutz, zum Einfärben von Beton sowie für Anwendungen im Agrarbereich, z.B. für Gewächshausfolien, sowie z.B. für die Farbgebung von Zeltplanen geeignet.
- 20 Es versteht sich von selbst, dass für die verschiedenen Anwendungszwecke die erfindungsgemäßen Partikel auch vorteilhaft in Abmischung mit organischen Farbstoffen, organischen Pigmenten oder anderen Pigmenten, wie z.B. transparenten und deckenden Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten sowie mit plättchenförmigen Eisenoxiden, organischen Pigmenten, holographischen Pigmenten, LCPs (Liquid crystal polymers), und herkömmlichen transparenten, bunten und schwarzen Glanzpigmenten auf der Basis von metalloxidbeschichteten Glimmer-, Glas-, Al_2O_3 -, Graphit- und SiO_2 -Plättchen, etc. verwendet werden können. Die erfindungsgemäß stabilisierten Partikel können in jedem Verhältnis mit handelsüblichen Pigmenten und Füllstoffen gemischt werden.
- 25
- 30 Die erfindungsgemäßen Partikel sind weiterhin geeignet zur Herstellung von fließfähigen Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten, wie z.B. Granulate, Briketts, Würstchen, Pellets, etc. Die Pigmentpräparation und Trockenpräparate zeichnen sich dadurch aus, dass sie mindestens ein oder mehrere erfindungsgemäße Partikel, Bindemittel und optional ein oder mehrere Additive enthalten.
- 35

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der UV-stabilisierten Partikel in Lacken, Wasserlacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, Beton, ferner in kosmetischen Formulierungen, zur Lasermarkierung von Papieren und Kunststoffen, als 5 Pigmente im Korrosionsschutz, in Agrarfolien und Zeltplanen sowie zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.

Gegenstand der Erfindung sind somit auch Formulierungen, die die 10 erfindungsgemäße Pigmentzubereitung enthalten.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu begrenzen.

15 **Beispiele**

Beispiel 1

Beispiel 1a: UV-Stabilisierung von BiOCl-Pigmenten

20 0,25 g Benzotriazol-Derivat (UV-Absorber der Ciba-Geigy) werden mit 1,0 g modifiziertem LCST-Polymer (Dreiblock-Copolymer auf Basis von Polypropylenoxid, Polyethylenoxid) gemischt und in 20 ml destilliertem Wasser bei 23 °C gelöst. Anschließend werden 20 g Bi-Flair® 83S-Paste (plättchenförmiges BiOCl-Pigment der Teilchengröße 10 bis 30 µm in Dispersion, Produkt der Fa. Merck KGaA, Deutschland) am Dissolver bei 200 U/min eingerührt. Nach 5 Minuten Rühren bei 23 °C wird auf 40 °C erwärmt. Nach weiteren 10 Minuten Rühren bei 40 °C werden 1,0 g 25 Kaliumperoxodisulfat zugegeben auf 65 °C erwärmt und innerhalb von 2 h vernetzt. Es wird auf Raumtemperatur abgekühlt, 20 ml Wasser zugegeben und die Pigmente durch Zentrifugieren von der Flüssigkeit 30 getrennt. Die UV-stabilisierten Pigmente werden mit Wasser gewaschen und abzentrifugiert. Dem so erhaltenen Pigmentkuchen wird nun soviel Wasser zugefügt bis die Festkörperkonzentration in der Pigmentpaste ca. 50 % beträgt.

Beispiel 1b: Herstellung eines pigmentierten Wasserlacks

Es wird jeweils ein mit den UV-stabilisierten BiOCl-Pigmenten aus Beispiel 1a und mit unbehandelten BiOCl-Pigmenten pigmentierter Wasserlack hergestellt, indem 5 g Pigmentpaste (entspricht 2,5 g Pigment) in 15 g eines Wasserlackes auf Acryl/Melaminbasis eingerührt werden. Der Wasserlack setzt sich zusammen aus

147,2 g	Viacryl SC 323 w/70SBB, Fa. Vianova
49,1 g	Maprenal MF 501w/63EDGM, Fa. Clariant
14,3 g	Triethylamin
489,4 g	dest. Wasser

Beispiel 1c: Farbmessungen

Als Substrate für die unterschiedlich pigmentierten Lackproben werden Glas-Objektträger verwendet. Die Trockenschichtdicke der deckenden Lacksschichten, die auf den Glas-Objektträgern appliziert werden, beträgt 100 µm nach einem 0,5 h langen Einbrennvorgang in einem Umluftofen bei 125 °C.

Die UV-Belastung erfolgt im Xenotest für die Dauer von 24 bzw. 45 h. Die Schädigung des Pigments wird farbmetrisch bestimmt, indem die Veränderung des Helligkeitswerts L* gemessen wird. Die Farbmessungen erfolgen unter Verwendung der Meßgeometrie 45° und einem Gerät von Datacolor. Die Ergebnisse der Farbmessungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Abnahme des L*-Werts in % der Lackproben nach 24 und 45 h UV-Belastung:

Versuch	Pigmentierte Lackschicht	24h	45 h
Nr. 1	Lackschicht pigmentiert mit BiOCl-Pigmenten	-17,0 %	-25,0 %
Nr. 2	Lackschicht pigmentiert mit BiOCl-Pigmenten, UV-Schutz im Lack	-7,0 %	-10,0 %
Nr. 3	Lackschicht pigmentiert mit UV-stabilisierten BiOCl-Pigmenten gemäß Beispiel 1	-2,5 %	-3,0 %

Die Untersuchung der UV-Beständigkeit von BiOCl-Pigmenten in Wasserlacken zeigt eindeutig, dass durch eine Beschichtung mit UV-Schutzmitteln unter Verwendung von LCST-Polymeren eine erhebliche Verbesserung der UV-Beständigkeit erzielt wird.

5

Beispiel 2

Beispiel 2a: UV-Stabilisierung von BiOCl-Pigmenten mit Ruß

10 0,1 g Ruß (Spezialschwarz 350, Fa. Degussa-Hüls AG) werden mit 2,0 g modifiziertem LCST-Polymer (Polypropylenoxid-Diacrylat) gemischt. Anschließend wird 0,5 h am Scandex dispergiert und 40 ml dest. Wasser zugegeben. Die erhaltene Pigmentpräparation wird kurz aufgeschüttelt, es werden 20 ml entnommen auf 0,5 °C abgekühlt und solange am Dissolver 15 gerührt bis eine homogene Mischung entstanden ist. Danach werden 20 g Bi-Flair® 83S-Paste in die Mischung eingerührt. Nach 15 Minuten Rühren bei 0,5 °C wird die Mischung auf 23 °C erwärmt. Nach einer weiteren Stunde Rühren wird 1 g eines Acrylat-modifizierten PEO-PPO-PEO-Polymeren gelöst in 20 ml destilliertem Wasser zugegeben und auf 50 °C 20 erwärmt. Danach erfolgt die Zugabe von 0,3 g Kaliumperoxidisulfat in 10 ml Wasser. Es wird auf 65 °C erwärmt und für die Dauer von 2 h bei dieser Temperatur vernetzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 20 ml Wasser zugegeben und die Pigmente durch Zentrifugieren von der Flüssigkeit abgetrennt. Die stabilisierten Pigmente werden mit Wasser gewaschen und abzentrifugiert. Dem durch Zentrifugieren erhaltenen Pigmentkuchen wird nun soviel Wasser zugefügt bis die Festkörperkonzentration ca. 50 % beträgt.

Beispiel 2b: Herstellung eines pigmentierten Wasserlacks

30 Analog Beispiel 1b werden pigmentierte Wasserlacke hergestellt, indem 5 g Pigmentpaste (entspricht 2,5 g Pigment) in 15 g eines Wasserlackes auf Acryl/Melaminbasis eingerührt werden.

35

Beispiel 2c: Farbmessungen

Verglichen wird die Farbänderung der mit Ruß stabilisierten BiOCl-Pigmente mit unmodifizierten Pigmenten in der jeweiligen Lackschicht. Die Ergebnisse der Farbmessungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

5

Tabelle 2: Abnahme des L*-Werts in % der Lackproben nach 12 h UV-Belastung:

Versuch	Pigmentierte Lackschicht	12 h
Nr. 1	Lackschicht pigmentiert mit BiOCl-Pigmenten	-14,7 %
Nr. 2	Lackschicht pigmentiert mit UV-stabilisiertem BiOCl-Pigmenten gemäß Beispiel 2	-6,3 %

Die mit Ruß stabilisierten BiOCl-Pigmente zeigen eine deutlich höhere UV-Beständigkeit gegenüber den nicht-stabilisierten BiOCl-Pigmenten.

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. UV-stabilisierte Partikel, dadurch gekennzeichnet, dass sie Licht der Wellenlängen von 290 bis 500 nm reflektieren bzw. absorbieren.
5
2. UV-stabilisierte Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel auf der Oberfläche mit einem immobilisierbaren Polymer bzw. Polymergemisch umhüllt sind, wobei die Polymerschicht ein oder mehrere UV-Schutzmittel bzw. UV-Stabilisatoren enthält oder umschließt.
10
3. UV-stabilisierte Partikel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das UV-Schutzmittel bzw. der UV-Stabilisator ausgewählt ist aus der Gruppe der UV-Absorber, UV-Reflektoren, UV-Streumittel, Antioxidantien, Farbstoffe, Rußpartikel, Radikalfänger, Mikrotitan oder deren Gemische.
15
4. UV-stabilisierte Partikel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das UV-Schutzmittel bzw. der UV-Stabilisator ausgewählt ist aus der Gruppe der Benzophenone, Triazole, Triazine, Titandioxid-Nanopartikel, Eisenoxid-Nanopartikel, Ruß, Hindered Amines (HALS) sowie deren Gemische.
20
5. UV-stabilisierte Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel 0,001 bis 1000 Gew. % an UV-Schutzmittel bzw. UV-Stabilisator bezogen auf den Partikel enthalten.
25
6. UV-stabilisierte Partikel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer durch Ausfällung in Wasser und/oder einem organischen Lösemittel auf die Partikelloberfläche aufgebracht wird.
30
7. UV-stabilisierte Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel plättchenförmig, sphärisch oder nadelförmig sind.
35

8. UV-stabilisierte Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel ausgewählt sind aus der Gruppe der BiOCl-Plättchen, TiO₂-Partikel, Fluoreszenzpigmente, 5 holographischen Pigmente, Perlglanzpigmente, Interferenzpigmente, Mehrschichtpigmente, Metalleffektpigmente, goniochromatischen Pigmente, leitfähigen und magnetischen Pigmente, organischen Pigmente, Azopigmente.

9. UV-stabilisierte Partikel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, 10 dass die Perlglanzpigmente, Interferenzpigmente, Mehrschichtpigmente und goniochromatischen Pigmente auf natürlichen oder synthetischen Glimmer-, Al₂O₃-, TiO₂-, SiO₂-, Fe₂O₃-, Glas- oder Graphitplättchen basieren.

15 10. Verfahren zur Herstellung von UV-stabilisierten Partikeln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein oder mehrere UV-Schutzmittel bzw. UV-Stabilisatoren entweder direkt auf die zu schützende Partikel-oberfläche aufbringt und mit einem nachträglich aufgebrachten Polymer- oder Polymerge misch immobilisiert oder in 20 einem Schritt als Gemisch mit dem Polymer bzw. den Polymeren auf die Oberfläche aufbringt und irreversibel immobilisiert.

25 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein LCST- und/oder UCST-Polymer bzw. Polymerge misch aus LCST- und/oder UCST-Polymeren ist.

30 12. Verwendung der UV-stabilisierten Pigmente nach Anspruch 1 in Lacken, Wasserlacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, Beton, in kosmetischen Formulierungen, in Agrarfolien und Zeltplanen, zur Lasermarkierung von Papieren und Kunststoffen, als Lichtschutz, sowie zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.

35 13. Formulierungen enthaltend die UV-stabilisierten Pigmente nach Anspruch 1.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft UV-stabilisierte Partikel, die sich dadurch auszeichnen, dass sie Licht der Wellenlängen von 290 bis 500 nm
5 reflektieren bzw. absorbieren. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Partikel sowie deren Verwendung in Lacken, Wasserlacken, Pulverlacken, Farben, Druck-farben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, Beton, in kosmetischen Formulierungen, in Agrarfolien und Zeltplanen, zur Lasermarkierung von
10 Papieren und Kunststoffen, als Lichtschutz, sowie zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.

15

20

25

30

35